





**COMBINATION OF POLYORGANOSILOXANE WITH FLUORORUBBER
CONTAINING DOUBLE BONDS BY SI-H ADDITION**

Patent number: JP6192524
Publication date: 1994-07-12
Inventor: GERUHARUTO RANGUSHIYUTAIN; RARUFU
KURIYUGAA; HAINRIHI ARUBERUTSU;
HANSUUHAINRIHI MORETSUTO; JIYON HAGINZU
Applicant: BAYER AG
Classification:
- **International:** C08L27/12; C08G77/442; C08L27/12; C08L83/04
- **European:** C08F8/42; C08G77/442; C08L27/12
Application number: JP19930198746 19930719
Priority number(s): DE19924224559 19920724

Also published as:

 EP0582841 (A1)
 DE4224559 (A1)
 EP0582841 (B1)
 CA2100995 (C)

Report a data error here

Abstract not available for JP6192524

Abstract of corresponding document: **EP0582841**

The invention relates to fluorinated rubbers based on vinylidene fluoride, hexafluoropropene and optionally tetrafluoroethylene, which give vulcanisates having satisfactory mechanical properties and high resistance to heat, oil, ozone and irradiation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Combinations of **polyorganosiloxanes** and double **bond-containing fluororubbers** through **Si-H-addition**

Patent Number: ☐ EP0582841, B1

Publication date: 1994-02-16

Inventor(s): LANGSTEIN GERHARD DR (DE); KRUEGER RALF DR (DE); ALBERTS HEINRICH DR (DE); MORETTO HANS-HEINRICH DR (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Requested Patent: ☐ JP6192524

Application Number: EP19930111124 19930712

Priority Number (s): DE19924224559 19920724

IPC Classification: C08L27/12; C08L27/12; C08L83/04

EC Classification: C08F8/42, C08G77/442, C08L27/12

Equivalents: ☐ CA2100995, ☐ DE4224559, JP3399032B2

Cited Documents: DE2519964; US3415900

Abstract

The invention relates to fluorinated rubbers based on vinylidene fluoride, hexafluoropropene and optionally tetrafluoroethylene, which give vulcanisates having satisfactory mechanical properties and high resistance to heat, oil, ozone and irradiation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

JP6-192524

[Claim 1]

A chemically likable mixture comprising;

- a) about 98-80 wt.% of a fluoroelastomer having a side olefin double bond,
- b) about 2-20 wt.% of at least one selected from silicon oligomers, silicon elastomers and Si-H group-containing fluorosilicon elastomers, and
- c) a catalyst containing at least one of noble metals and organic peroxides.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192524

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	LGE	9166-4J		
C 0 8 G 77/442	NUK	8319-4J		
// (C 0 8 L 27/12 83: 04)				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-198746	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESSELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフェル クーゼン(番地なし)
(22)出願日	平成5年(1993)7月19日	(72)発明者	ゲルハルト・ラングシュタイン ドイツ連邦共和国デー5067キュルテンービ ースフェルト・アムリンゲンシュトゥク43
(31)優先権主張番号	P 4 2 2 4 5 5 9 . 1	(72)発明者	ラルフ・クリュガー ドイツ連邦共和国デー5060ベルギツシュグ ラートパツハ1・シュレーエツケン5アー
(32)優先日	1992年7月24日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオルガノシロキサンと二重結合含有のフッ素ゴムのSi-H付加による結合

(57)【要約】

【構成】a) 側方オレフィン二重結合を有するフルオ
ロエラストマーの約98から80%重量、
b) シリコンオリゴマー、シリコンエラストマーおよ
びSi-H基含有のフルオロシリコンエラストマーの内
少なくとも1つの約2から20%重量、および
c) 貴金属および有機過酸化物の内少なくとも1つを
含有する触媒から成る化学的に連結し得る混合物。
【効果】 この混合物からつくられたフッ素ゴムは、す
ぐれた物理的特性により際立っている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】a) 側方オレフィン二重結合を有するフルオロエラストマーの約98から80%重量、
b) シリコンオリゴマー、シリコンエラストマーおよびSi-H基含有のフルオロシリコンエラストマーの内少なくとも1つの約2から20%重量、
c) 貴金属および有機過酸化物の内少なくとも1つを含有する触媒から成る化学的連結可能な混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペンおよび任意にテトラフルオロエチレンに基づくフッ素ゴムは、申し分のない機械的特性および熱、油、オゾン且つ照射に対する高抵抗を有する加硫物を生成する。

【0002】上記の特性により、他のいかなる種類のゴムでも不可能な適用がフッ素ゴムにより従来開発されて来た。しかしながらフッ素ゴムの主要な短所は、低温での極めて弱い可塑性である。VDF/HFP/TFEに基づく市販のフルオロエラストマーのガラス温度は0から-20℃の範囲内である。ガラス温度はポリマー組成を変えることで決してそれ以上減少することはできない。-30℃まで下がったガラス温度を有するペルフルオロビニルメチルエーテルターポリマーの使用はその高価格により限られたものとなつている。

【0003】同時に、フッ素ゴムと比較しポリオルガノシロキサン(QM)は、極めて低いガラス温度(<-100℃)を有し、その加硫ゴムは良好な熱空気老化および高オゾン抵抗に際立つ低価格製品である。その引張強さおよび引裂き伝播抵抗並びに高温攻撃の媒体に対する抵抗はあまり有利ではない。より高価なフルオロシリコン[ポリ(メチル)(トリフルオロプロピル)シロキサン]は低温度特性(Tg -68℃)を改良したが、高温攻撃の媒体における安定性はフッ素ゴムのそれよりも明らかに低い。従つてフッ素ゴムおよびシリコンゴムを結合するため数多くの試みが成されて来た。しかしながら、この2種のポリマーの不適合性のため単純配合の形態での明白な結合は不成功である。

【0004】

【公知技術】それでもなおこれら2種のポリマーを結合させるため近年多大な努力が成されて来た。2種のエラストマーを混合および共加硫することがこの関連において試みられて来た。両システムに適応し得る架橋システムを選択した際でも市場性のある製品を得ることは不可能だつた。

【0005】FR-A第1,451,719号にはシリコン含量<15%のフッ素ゴム/シリコンゴムの混合物が記載されている。この場合は共に2種のポリマーが交互に加硫された。フッ素ゴムはビスーアミンで加硫されるが、一方シリコンゴムは過酸化物で加硫される。これら2種のゴムは低加硫特性をもたらすため共加硫されることはない。

【0006】US-A第3,415,900号には塩素含有のフルオロエラストマーおよびシリコンの過酸化物共加硫が記載されている。

【0007】15%以下のシリコンを含有するフッ素ゴム/VQM混合物が改良された加工特性としてUS-A第3,538,028号に記載されている。これは該混合物に液体フルオロポリマーを添加することにより達成される。フルオロポリマーはシリコン相を過酸化物で加硫する間にビスーアミンで再架橋される。

【0008】EP-A第270,028号には機能化したフッ素ゴムおよび機能化したシリコンから得られるゴム栓製造のための過酸化物加硫が記載されている。

【0009】US-A第3,865,897号には、テトラフルオロエチレン/エチレンコポリマーを包含するビニル含有のポリジメチルシロキサンおよびビニルポリマーの混合物の製造が記載されている。該物質は絶縁の目的のために用いられると言われる。

【0010】DE-A第2,141,879号には金属表面への同時結合によるシリコンおよびフッ素ゴムの過酸化物共加硫が記載されている。

【0011】US-A第3,969,308号にはシリコンおよびビニル(やはりフルオロ)ポリマーの過酸化物加硫し得る混合物についてシラン化充填剤をシリコンポリマーと初めに混合する事実を特徴として強調し記載している。

【0012】US-A第4,028,431号にもまたフッ素ゴムとシリコンとの過酸化物加硫し得る混合物が記載されている。該加硫物はシリコン含量の増加により、より良好な低温特性を示しているが、機械的特性は劣化している。

【0013】DE-A第2,519,964号にはフッ素ゴム、より詳しくはエチレン/ヘキサフルオロプロペン/テトラフルオロエチレンテルポリマーとシリコンとの過酸化物加硫し得る混合物が記載されている。

【0014】US-A第4,260,698号にはヨウ素含有のフッ素ゴムおよび(フルオロ)シリコンゴムの過酸化物加硫し得る配合物が記載されている。

【0015】US-A第4,263,414号およびWO81/0073には臭素キユアー部位含有のフッ素ゴムとフルオロシリコンの過酸化物共架橋が記載されている。この場合も同様に機械的特性の劣化という犠牲のもとに低温度特性の改良が得られた。US-A第4,450,263号はこのやり方に追随している。

【0016】WO82/00606号にはエポキシまたはアミノ置換されたシランで架橋したフルオロエラストマーフィルムが記載されている。

【0017】US-A第4,810,577号にはケーブル絶縁のためのフルオロポリマーとシリコンとの過酸化物加硫し得る混合物が記載されている。

【0018】US-A第4,904,529号には絶縁の

目的のために用いられるAFLAS (T E E / ブロベンコポリマー) およびシリコンの熱および油抵抗性の過酸化物加硫し得る混合物が記載されている。

【0019】EP-A第279,414号にはフルオロポリマーを包含するシリコンポリマーと有機ポリマーの混合物が記載されている。

【0020】フッ素ゴム相の架橋は過酸化物触媒されるのに対しシリコン相の架橋は白金触媒される。

【0021】EP-A第295,717号にはフルオロエラストマーがフルオロシリコンでもよいフルオロエラストマーおよび改良オレフィンポリマーに基づく過酸化物またはイオン加硫し得る混合物が記載されている。

【0022】EP-A第344,481号にはビスフェノールで加硫を行なったフルオロエラストマー/シリコン共加硫によるフィルムのコーティングが記載されている。EP-A第365,967号にはフッ素ゴム (VITON E430, DAIEL G901) と粒子架橋されたシリコンゴムの混合物が記載されている。シリコンゴム粒子の架橋は白金、スズまたは過酸化物触媒される。

【0023】EP-A第380,104号にはフッ素ゴムおよびシリコンゴムの過酸化物加硫し得る混合物が記載されている。改良された加工性はエポキシ置換されたシリコンの添加により得られる。

【0024】DE-A第2,949,135号にはヨウ素含有のフルオロエラストマーと (フルオロ) シリコンエラストマーの過酸化物加硫し得る混合物が記載されている。US-A第4,942,202号には混合ロールでの良好な加工性を有する3成分のゴム混合物が記載されている。成分Iはたとえばいわゆるフルオロシリコンであり、成分IIはシリコンゴムと架橋できないが連続相を形成し、成分Iは成分IIと共架橋し得るフッ素化またはアクリル化ゴム (VITON GF, Da i e l G902, JSR AR101) である。

【0025】従来公知のFR/VQM混合物はすべて本発明が解決を試みる2つの主要な問題点を伴う、即ち：
1. 原則としてこれら2種のゴムは完全に不適合である。

【0026】2. 2種のポリマーが架橋形態において異なるため、共架橋は非常に不均一であり、従って架橋は純粋相AおよびBで選択的に行なわれる。共架橋は限られた程度でのみ行なわれる。

【0027】本発明により提起された問題は、フッ素ゴムおよびポリジオルガノシロキサンおよび/またはポリマーの化学的連結により分子結合され、均一なポリマー相を形成し、本来純粋なFRおよびシリコン成分間のはつきりとした均一なガラス転移により際立つFRおよびMQの結合を生み出すことである。

【0028】本発明においてこの問題の解決は下記の式Iに図示した様な側方オレフィン二重結合を有するフッ

素ゴムをポリオルガノ-H-シロキサンオリゴマーまたはポリマーと反応させることを特徴とする。

【0029】

【化1】 $F-Polymer-X-CH=CH_2$ (I)

シリコン化学から既知の末端のC,C二重結合への上記Si-H付加は次の図式に従い熱的、ラジカル的もしくは溶液またはバルク中の貴金属錯体触媒により行なわれる。

【0030】

【化2】 $P-X-CH=CH_2 + -Si-H \rightarrow P-X-CH_2-CH_2-Si-$

加硫化成品は、Si-H付加自体が網目をつくり上げるために用いられる場合の単一工程か、あるいはフッ素ゴムに好適な架橋体系が後に加えられるシリコングラフト骨幹をフッ素ゴムが有する間のみ続けられるSi-H付加後に製造される。

【0031】好適なフッ素ゴムはフルオロモノマーと、少量の少なくとも2つのオレフィン二重結合を含有する好適なモノマーたとえばイソシアヌル酸アルケニル、シアヌル酸アルケニルおよび/または非共役ジエンとの共重合により製造される側方二重結合を有するものである；DE-A第4,038,588号および現在まで未公開のDE-A第4,114,598号参照。これらは流動可能でなければならず、従って架橋状態中に存在してはならない、即ち重量10%を越えないゲル含量を有していなければならない。

【0032】本発明の関連において不飽和基を含有するフッ素ゴムのグラフトに用い得るポリオルガノ-H-シロキサンはたとえば1分子当たり少なくともSi-H基1つを含有するものであり、また次の平均式を有する単位を含有するコポリマーでなければならない：

【0033】

【化3】 $(R)_a SiO_{(4-a)/2}$ (II)

$H_b(R)_b SiO_{(4-a-b)/2}$ (III)

式中Rは同一もしくは相異なり、かつ脂肪族不飽和結合を含まない単官能炭化水素基を表す。置換基Rは好ましくはすべてのメチル基である。係数“a”は0から2.5の値と仮定でき、係数bは0.0005から1の値と仮定できる。この様なコポリマーは一般に(II)の単位の50から99.9999mol-%および(III)の0.0001から50mol-%から成る。

【0034】これらのポリオルガノ-H-シロキサンは10から10,000mPa s/25°Cの範囲、好ましくは50から1,000,000mPa s/25°Cの範囲の粘性を有する。

【0035】Si-H基は連鎖に配列もされるが好ましくは末端に位置していなければならない。

【0036】式(III)に対応するポリオルガノ-H-シロキサンの例は1-ヒドリド-1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン、1-ヒドリド-1,1,3,3,

4,4,4-オクタメチルジシロキサンおよびその同族体である。

【0037】グラフトおよび／または同時に不飽和基含有のフツ素ゴムの架橋のために用いることのできるポリオルガノ-H-シロキサンは式(II)および(III)に対応する単位のコポリマーでなければならない。

【0038】グラフトに用いることのできる他のポリオルガノ-H-シロキサンは次の式を有する：

【0039】

【化4】 $(R)_c(H)_dSiO_{(4-c-d)/2}$ (IV)

Rは式IIおよびIIIの組成分Rに等しい；Cは値0、1または2と仮定し、C+dの合計は1、2または3でなければならない。

【0040】上記のタイプのコポリマーは一般に(II)の50から99.9999mol-%単位および(III)の0.0001から50mol-%単位を含有する。ポリオルガノ-H-シロキサンは10から1,000,000mPa s/25℃の粘性を有する。式(IV)に対応するこの様なポリオルガノ-H-シロキサンの例は1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよびその同族体である。

【0041】一般に炭素二重結合へのSi-H付加のために好適な触媒は Russ. Chem. Rev. 46, 246 (1977) 中に Lukevics により記されている貴金属触媒である。

【0042】末端炭素二重結合へのSi結合された水素の付加に好適な触媒は特にビニル基含有のオルガノポリシロキサンでエラストマーにキュアできる化合物の製造のために従来用いられて来た白金触媒である。これらの触媒は白金化合物たとえばヘキサクロロ白金酸、白金錯体、白金／オレフィン錯体、白金／アルコール錯体、白金／エーテル錯体、白金／アルデヒド錯体、白金／ビニルシロキサン錯体およびシリカゲルまたは炭素粉末の様な担体上の白金を包含する。

【0043】白金触媒たとえばヘキサクロロ白金酸および白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体が好ましく用いられる。白金触媒は0.5から1,000ppmの量で用いられ、元素白金として表され、オルガノポリシロキサンおよびフルオロポリマーの総重量に基づく。

【0044】末端C,C二重結合へのSi-H基付加もまた過酸化物で行なうことができる。この目的に好適な過酸化物は中でもジベンゾイルペルオキシド、N,N'-アゾビス-イソブチロニトリル、t-ブチルペルアセテート、ジ-t-ブチルペルオキシド並びにメチルおよびアミルケトンペルオキシドである。

【0045】後に続くビニル基へのSi-H基付加によるフツ素ゴム／シリコンゴム混合物の製造はバルク、溶液または乳化剤中で行なわれる。該混合物は好ましくはニーダーまたは混合圧延機を用いてバルク中で製造され

る。溶液中で反応が行なわれる際、好ましくは両種類の物質が溶解した溶媒例えばジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミドが用いられる。

【0046】

【実施例】

1. 側方二重結合を有するフルオロポリマーの製造

実施例1A

脱イオン水を6リットルオートクレーブに入れた。ベルフルオロオクタンスルホン酸リチウム9gおよびペルオキシ二硫酸カリウム15gをその中に溶解させた。得られた溶液はpH値11を有した。閉じたオートクレーブを次に10barの窒素圧下に3度据え、続いて常圧に減圧した。ヘキサフルオロプロペン640gおよびフツ化ビニリデン486gをオートクレーブに入れ、反応混合物を攪拌しながら50℃に加熱した。温度50℃に到達後、オートクレーブ内の圧力は33barだった。トリエタノールアミン2gを含有し、またイソシアヌル酸トリアリル1.9gも分散させた水溶液を1時間に50ml連続添加することにより重合を始めた。17分後加圧下での還元初期にもたらされた重合の間、フツ化ビニリデン180gおよびヘキサフルオロプロペン120g含有のモノマー混合物を初期圧力を維持するため80分間以上圧力下で連続的に入れた。重合を完了するためオートクレーブ内容物を冷却し、非反応ガス混合物を放出した。pH値4.3を有する13%の固体内内容物のための非凝固水溶乳化剤が得られた。該生成物を凝固するため乳化剤を希釈硫酸でpH値約2まで酸性化し、4%の硫酸マグネシウム水溶液3000ml中に注入した。該生成物を水で洗浄、次に乾燥した結果フツ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペンおよびイソシアヌル酸トリアリル含有のゴム様コポリマー360gが得られた。該コポリマーは溶媒たとえばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランに可溶である；固有粘度2.2dl/g (DMF/25℃)を有した。該コポリマー中でのヘキサフルオロプロペンに対するフツ化ビニリデンのモル比は¹⁹F核共鳴分光検査法により測定され、81:19である。重量0.7%の共重合化したTAICの内容物は窒素元素分析により測定された。遊離二重結合の存在は臭化ヨウ素の付加により検出することができた。HANUSヨウ素値はヨウ素2.0g/ポリマー100gである。粗ポリマーは147のMooney値ML₄(100℃)を有する。

【0047】加硫：フツ素ゴム100重量部と水酸化カルシウム3重量部、カーボンブラックMTBlack N 990 30重量部、Percalink 301-50 (イソシアヌル酸トリアリル、不活性充填剤中50%)および Percadox 14/40K [1,3-ビス-(t-ブチルペルオキシ-イソプロピル)-ベンゼン、不活性充填剤中40%] 3重量部との混合物を二本ローラーのゴム混合圧

延機で製造した。該混合物を180℃で20分間圧力加硫した。成形物(100×100×1mm圧縮四角形)、を再循環空気浴(1h/160℃、1h/170℃、2h/180℃)中200℃で4時間の段階で加熱、および同温度で20時間加熱することによるポストキュアリングを次に行なつた。

【0048】得られた加硫物(100×100×1mm四角形)は以下の機械的特性を有する:

硬さ 77シヨアA
引張強さ[N/mm²] 24.5N/mm²
切断伸度 340%

温度依存性ずれ弾性率の測定(Brabender Torsionsautomat)において該加硫化フツ素ゴムは-10℃でガラス転移を示す。

【0049】実施例1B

実施例1Aに述べた方法に従い、HFP 320g、VDF 180g、TAiC 3gおよびヨウ化ベルフルオロブチル1gを脱イオン水に加え、ヘキサフルオロブレン200gおよびフツ化ビニリデン300gの混合物を加圧下で14時間以上オートクレーブに入れ、トリエタノールアミンを1.5g/hの割合で連続的に添加しながら初期圧力を維持した。Fモノマー100重量部につきTAiC 3.8重量部、ヨウ化ベルフルオロブチル0.08重量部および酢酸メチル2.6重量部の混合物をフルオロモノマーと同時にオートクレーブに汲み入れた。得られたゴムポリマーはVDF 76.1%、HFP 23.5%およびTAiC 0.43%(%=mol-%)から成る。HANUSヨウ素値はヨウ素1.3g/ポリマー100gである。粗ポリマーは94のMooney値ML 10(100℃)を有する。

【0050】実施例1C

1Aに述べた方法に従い、ヘキサフルオロブレン153gおよびフツ化ビニリデン126gを4時間半以上オートクレーブに入れ、トリエタノールアミンを3.3g/hの割合で、およびイソシアヌル酸トリアリルを1g/hの割合で連続的に添加しながら初期圧力を維持した。

【0051】得られたゴムポリマーはVDF 80.8%、HFP 18.9%およびTAiC 0.2%(%=mol-%)から成る。該コポリマーもまた1Aに挙げた溶媒に可溶である;固有粘度1.0dl/g(DMF/25℃)を有する。HANUSヨウ素値はヨウ素1.0g/ポリマー100gである。

【0052】2. ポリオルガノ-H-シロキサン製造 実施例2A

テトラメチルジシロキサン17.37g、ヘキサメチルジシロキサン21.01gおよびオクタメチルシクロテトラシロキサン961.61gを窒素下で2リットルの攪拌されたタンク反応装置に入れ、続いて硫酸1.0gおよびベルフルオロブタンスルホン酸0.5gを加え

た。該混合物を次に70℃に加熱し、70℃で4時間攪拌した。炭酸アンモニウム2.63gを加えた後該混合物を30分間攪拌し、ガス相のpH値を検査した。ガス相がアルカリ性でない場合にはさらに炭酸アンモニウム2.63gを加え、該混合物を30分間攪拌した。ガス相がアルカリ性の場合には該混合物を冷却し、1%のシリカで濾過した。濾液を約1mbarの圧力下で150℃に加熱した。

【0053】3. FR/ポリオルガノ-H-シロキサン 共加硫物の製造 実施例3A

カムタイプローター(50ml)付き Haake 実験室用配合機中で実施例1Cのフツ素ゴム40gを2.7gのポリオルガノ-H-シロキサン[(CH₃)HSiO]₂、粘度:15mPas/25℃と120℃で15分間配合し、カーボンブラックMT Black N 990 2.7gおよびカーボンブラックMT Black N 990と混合したテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン2.7gと混合した。該生成物は25℃でジメチルホルムアミドに可溶だつた。プレス加硫物が該生成物から製造された(30分、200bar、175から180℃)。-28.5℃で1ガラス転移が認められた(Brabender Torsion-automat 使用の温度依存性ずれ弾性率測定)

実施例3B

カムタイプローター付き Haake 実験室用配合装置(50ml)中で実施例1Cのフツ素ゴム40gを120℃で、カーボンブラックMT Black N 990 2.7gと混合したポリオルガノ-H-シロキサン(上記参照)2.7gと混合した。次にカーボンブラックMT Black N 990 2.7gと混合した白金触媒(370ppm Pt)2.7gを加え、冷却する間に配合した。プレス加硫物を該生成物から製造した(30分、200bar、175から180℃)。該生成物は100℃でジメチルホルムアミドに不溶だつた。-24℃で1ガラス転移が認められた(Brabender Torsionautomat 使用の温度依存性ずれ弾性測定)。

【0054】

4. FR/ポリオルガノ-H-ブラフト生成物の製造

実施例4A

実施例1Bのフツ素ゴム85gを40℃で5分間 Haake 実験室用配合装置中で配合した。次にVULKASIL S 4gと混合した粘度40mPas/25℃を有する、成分[(CH₃)HSiO]₂O((CH₃)₂SiO)中のポリオルガノ-H-シロキサン4gを加え該混合物を40℃で5分間配合した。白金触媒(400ppm Pt)を次に加え、該混合物を40℃でさらに15分間温度は80℃に上昇させながら配合した。

【0055】実施例4B

50 実施例3Aと同様にして製造したシリコン改良されたフ

ツ素ゴム100重量部と水酸化カルシウム3重量部、カーボンブラックMT Black N 990 30重量部、Perkalink 301-50 (トリアルリイソシアネート、不活性充填物50%) 4重量部 Percadox 14/40 K (Akzo製品: 1,3-ビス-(α -ブチルペルオキシイソプロピル)-ベンゼン、チヨーク40%) 3重量部との混合物を二本ローラーのゴム混合圧延機で製造した。該混合物を180℃で20分間圧力加硫した。この後成形物(100×100×1mmの圧縮四角形)を再循環空気浴(1h/160℃、1h/170℃、2h/180℃)中200℃で4時間の段階で加熱、および同温度で20時間加熱することによる急速キュアリングを行なった。

【0056】得られた加硫物は硬さ(シヨアA)69.8を有し、温度依存性ずれ弾性率測定(Brabender Torsionautomat)において-13℃ではつきりとしたガラス転移を示した。

【0057】実施例4C(比較実施例)

実施例1Bの純粋な非シリコン改良化フツ素ゴムの加硫化成形物を実施例3B記載の方法により製造した。温度依存性ずれ弾性率測定は-6℃でのガラス転移を示した。

【0058】実施例5

a) 実施例1Bのフツ素ゴム79gを Haake 実験室 *

*用配合装置(65ml)中40℃で5分間配合した。VULKASIL S 8.37gと混合した粘度40mPa・s/25℃を有する、成分 $(\text{CH}_3\text{HSiO})_n$ 、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n$ のポリオルガノ-H-シロキサン16.73gを次に加え、該混合物を40℃で5分間配合した。次に白金触媒(400ppm Pt)を加え、該混合物を80℃で15分間配合した。

【0059】b) 加硫混合物

初めに5aと同様にして製造されたシリコン改良されたフツ素ゴム50重量部を、実施例1Aのフツ素ゴム50重量部と二本ローラーゴム混合圧延機で混合した。得られたゴム混合物を次に実施例3B記載の方法で加硫成形物に処理した。該加硫物は硬さ(シヨアA)68、引張強さ20MPaおよび伸び275%を有した。温度依存性ずれ弾性測定において-12℃でガラス転移が認められた。実施例1Aおよび1Cの純粋フツ素ゴムの加硫化混合物は-7℃でガラス転移を示した。

【0060】実施例3から5の加硫物の特性を表Iで比較した。

【0061】表I: 実施例3から5の加硫物のガラス転移温度および機械的特性

【0062】

【表I】

特 性	実施例3	実施例4 比 較	実施例5
硬さ [シヨアA]	69.8	63	68
引張強さ [N/mm ²]	10.2	7.4	20
切断伸度 [%]	340	405	275
ガラス転移温度 [°C]	-13	-6	-12

【0063】明細事項および例は説明し得るものであるが本発明に限定されるものではなく、本技術の精通者には本発明の精神と範囲内の具体的表現が暗示されるものと思われる。

【0064】本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

【0065】1. a) 側方オレフィン二重結合を有するフルオロエラストマーの約98から80%重量、

b) シリコンオリゴマー、シリコンエラストマーおよびSi-H基含有のフルオロシリコンエラストマーの内少なくとも1つの約2から20%重量、

c) 貴金属および有機過酸化物の内少なくとも1つを含有する触媒から成る化学的連結可能な混合物。

【0066】2. 混合物の重量に基づき触媒が約0.5

から1000ppmで存在する特許請求の範囲第1項記載の混合物。

【0067】3. 触媒が白金を含有する特許請求の範囲第2項記載の混合物。

【0068】4. (b)がSi結合された水素を含有するオルガノポリシロキサンである特許請求の範囲第1項記載の混合物。

【0069】5. 充填剤、染料、安定剤の内少なくとも1つをさらに含有する特許請求の範囲第1項記載の混合物。

【0070】6. 触媒が白金、および充填剤、染料または安定剤の内少なくとも1つをさらに含有する特許請求の範囲第4項記載の混合物。

【0071】7. 熱的、ラジカル的または貴金属錯体の

混合物を溶液またはバルク中に投与することから成る特 * 結合の製造方法。
許請求の範囲第1項記載の混合物の化学的に連結された*

フロントページの続き

(72)発明者 ハイน์リヒ・アルベルツ
ドイツ連邦共和国デー5068オーデンター
ル・シユルシュトラッセ1アー

(72)発明者 ハンスーハイน์リヒ・モレット
ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクー
ゼン1・ズユルターシュトラッセ50

(72)発明者 ジヨン・ハギンズ
ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクー
ゼン1・クリスチャンーヘスーシュトラ
ッセ73